

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月18日
Date of Application:

出願番号 特願2003-040238
Application Number:

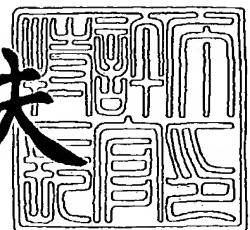
[ST. 10/C] : [JP2003-040238]

出願人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 03G3024
【提出日】 平成15年 2月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 17/00
C03C 17/30
C09K 3/18
B60J 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 畠中 要

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 赤松 佳則

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 公文 創一

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 濱口 滋生

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 倉増 春喜

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社
硝子研究所内

【氏名】 荒井 宏明

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

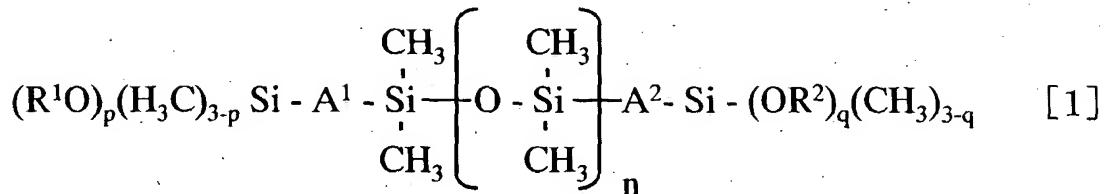
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐久な滑水性被膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカからなるマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとが含有されてなる滑水性被膜の製造方法であって、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと前記フルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液を調製する工程と、前記溶液にアルコキシシランを加水分解、重縮合して得られた溶液を混合して塗布液を得る工程とを有する高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【化1】



ここでA¹、A²は、それぞれ、2価の炭化水素基、または、-(CH₂)_i-NH-CO-O-基(iは0~9の整数)、若しくは、酸素である。また、R¹、R²は、それぞれ、1価の炭化水素基であり、nは2000以下の整数で平均重合度を表す。さらにp及びqは0~3の整数であり、それらの合計は3以上である。

【化2】



ここでBは-CF₃基、または-CH₂CH₂Si(CH₃)_{3-t}Y_t基、X、Yはそれぞれ1価の加水分解性基、tは1~3の整数、rは0~12の整数、sは1~3の整数である。

【請求項2】請求項1に記載の塗布液を基材に塗布した後、前記基材を80~600℃で熱処理を行うことを特徴とする請求項1記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【請求項3】膜厚が10~30nmであることを特徴とする請求項1または

請求項 2 のいずれかに記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法

【請求項 4】一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度nが5.0～1000であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【請求項 5】一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンがシリカに対して0.1～10重量%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【請求項 6】一般式[2]で表されるフルオロアルキルシラシが、シリカに対して3～20重量%であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【請求項 7】塗布液中のシリカ濃度が0.05～0.3重量%の範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の高耐久な滑水性被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、建築用窓ガラス、車両用窓ガラス、鏡、その他産業用ガラス等に用いることが可能な高い滑水性と耐久性とを示す滑水性被膜の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

被膜の滑水性を改善する試みとしては、シリコーン系ワックス、オルガノポリシロキサン、界面活性剤を含む組成物等が提案されており、例えば、特許文献1では、アルキルポリシロキサン及び酸よりなる組成物、特許文献2では、アミノ変性シリコーンオイルと界面活性剤とを含有する組成物が開示されており、30°傾斜において約1.5μl程度の水滴量で滑落するものが得られている。

【0003】

また、特許文献3では、 $-(CH_2)_3(CF_2)_7CH_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、及び、 $-(CH_2)_3SiCl_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した单

位を必須とする含フッ素シリコーン化合物及び／または該化合物の部分加水分解物を含むことを特徴とする表面処理剤が開示されており、 $50\mu l$ の水滴が約1°の傾斜で滑落するものが得られている。

【0004】

さらに、特許文献4では、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸と水とを溶媒に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる被膜が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材が開示されており、 $50\mu l$ の水滴が約1°の傾斜で滑落するものが得られている。しかし、特許文献1乃至特許文献4で開示された表面処理剤は、滑水成分を基材上に直接処理して滑水層を形成させており、このために基材と滑水成分との結合が充分ではなく、さらに滑水成分の基材への固定量が少ないために耐久性が悪いという不具合を生じる。

【0005】

このため基材と滑水成分との結合を強固にし、滑水成分の基材への固定量を増加させる方法として滑水成分とマトリックス成分からなる透明被膜を基材上に形成させる検討も行われており、特許文献5にはフルオロアルキル基含有シラン化合物と、ジメチルシリコーン及び／またはその誘導体の混合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液と、アルコキシシラン化合物を溶媒中で加水分解して得られた溶液とを混合し、この混合液を基材表面に塗布することにより形成された、フルオロアルキル基及びメチル基が塗膜の内層よりも外側表面層において高い濃度で存在する撥水性被膜が開示されている。

【0006】

また、特許文献6には、撥水性被膜を形成可能な被膜形成組成物として、水酸基含有ビニルポリマー、エポキシ末端シロキサンポリマー、スルホン酸化合物及びブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物及びメラミン樹脂から選ばれる少なくとも1種の架橋剤成分及び特定のジアルキルスルホカク酸塩及びアルキレンオキシドシランから選ばれる界面活性剤を含有する被膜を形成可能な

被膜形成組成物により得られた撥水性被膜が水滴量 $10 \mu\text{l}$ での転落角が 5° 以下と優れた性能を示すことが開示されている。

【0007】

しかし、前記特許文献5ではジメチルシリコーン誘導体の両末端に1～3個のヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基等を有するものを用いることができ、該ジメチルシリコーン誘導体の好適な分子量は、500～10000であること記載されてはいるが、実施例の開示は、分子量が3780（平均重合度47）のヒドロキシル基を有するジメチルシリコーン誘導体についてだけであり、結果得られる撥水性被膜は、初期の撥水性と滑水性は良好であるが、耐久性が悪く実用に供することのできるものではなかった。

【0008】

また、特許文献6の撥水性被膜は、透明性が低く、塗料としての用途に限られており、窓ガラスのように透明度が要求されるような基材に対しての適用はできない。以上に述べたように、現状では、透明性が高く、優れた撥水性、滑水性、及び耐久性を満足する滑水性被膜、撥水性被膜を得るための方法は得られてはない。

【0009】

【特許文献1】

特公昭50-15473号公報

【特許文献2】

特開平5-301742号公報

【特許文献3】

特開平11-181412号公報

【特許文献4】

特開2000-144056号公報

【特許文献5】

特開平8-12375号公報

【特許文献6】

特開2000-26758号公報

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

雨滴飛散性に優れる高い水滴滑落性を示し、且つ高い耐久性を有する滑水性被膜が強く望まれている。本発明は、窓ガラスにも提供できうる無色透明で、撥水性、滑水性、及び耐久性に優れた高耐久な滑水性被膜の製造方法を提供することを課題とする。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

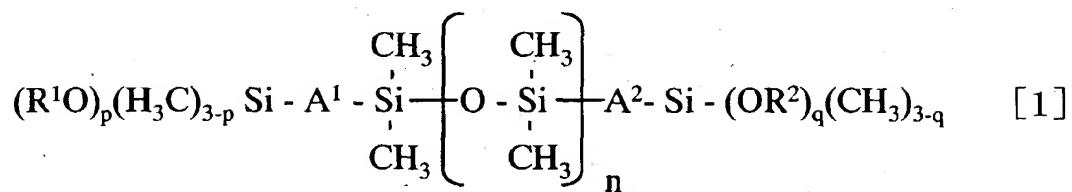
本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたもので、シリカからなるマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが含有されてなる滑水性被膜の効率的な製造方法について鋭意検討した結果、優れた撥水性、滑水性、及び耐久性を満足させるためには用いるジメチルシリコーン誘導体の平均重合度、末端の変性状態を如何にするかが非常に重要であることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、シリカからなるマトリックス中に、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランが含有されてなる高耐久な滑水性被膜の製造方法であって、前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液を調製する工程と、前記溶液にアルコキシランを加水分解、重縮合して得られた溶液を混合する工程とを有する高耐久な滑水性被膜の製造方法である。そして、好適には、前記混合溶液を基材に塗布した後に前記基材を80～600℃で熱処理することにより滑水性被膜を得ることができる。さらに好適には該滑水性被膜の膜厚が10～30nmである。

【0013】

【化3】



【0014】

ここで A^1 、 A^2 は、それぞれ、2価の炭化水素基、または、 $-(CH_2)_i-NH$ 、 $-CO-O-$ 基 (i は 0 ~ 9 の整数)、若しくは、酸素である。また、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、1価の炭化水素基であり、 n は 2000 以下の整数で平均重合度を表す。さらに p 及び q は 0 ~ 3 の整数であり、それらの合計は 3 以上である。

【0015】

【化4】



【0016】

ここで B は $-CF_3$ 基、または $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基、 X 、 Y はそれぞれ 1 価の加水分解性基、 t は 1 ~ 3 の整数、 r は 0 ~ 12 の整数、 s は 1 ~ 3 の整数である。また、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度 n が 50 ~ 1000 であることが好ましい。

【0017】

また、一般式 [1] で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンが、シリカに対して 0.1 ~ 10 重量% の範囲であることが好ましく、前記一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランが、シリカに対して 3 ~ 20 重量% であることが好ましい。さらには、塗布液中のシリカ濃度は 0.05 ~ 0.3 重量% であることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の製法で得られる高耐久な滑水性被膜は基材上に形成され、該滑水性被膜がシリカからなるマトリックス中に滑水成分のアルコキシ基末端ジメチルシリ

コーンと、耐久性を付与するフルオロアルキルシランが含有されてなる。滑水性被膜の膜構成成分であるマトリックスとしてのシリカは、例えば、アルコキシランの加水分解および重縮合反応を進めることにより形成されるシリカゾルを調製したものを用いることができ、該シリカゾルの調製は、例えば、アルコキシラン（例えば、テトラエトキシシラン [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]）と溶媒を所定量混合、攪拌（例えば、約30分程度）し溶液Aを得る。なお、溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、または、それらの混合溶媒が望ましいが、アルコール類に限らず、エーテル類やケトン類等も用いることができる。一方、酸性水溶液と前記溶媒を混合、攪拌して溶液Bを得る。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、室温で攪拌してアルコキシランの加水分解および重縮合反応を進めシリカゾルを得る。攪拌時間は、10分から数日が好ましく、特に30分から1日が好ましいが、室温以外で攪拌する場合はこれに限定されるわけではない。以上のようにアルコキシランの加水分解は、前記アルコキシランを出発原料として、少量の水と塩酸、硝酸、酢酸などの酸触媒を添加し行うことができ、その加水分解物を室温または加熱しながら攪拌することにより重縮合させ、シリカゾルを得ることができる。なお、シリカゾルの調製方法としては、上記の方法に限定されるものではないが、上記のようなアルコキシランを溶媒で希釈したものと、溶媒で希釈した酸性水溶液を徐々に混合する方法は、急激な反応を避けることができ、より均質な反応が得られるので好ましい。

【0019】

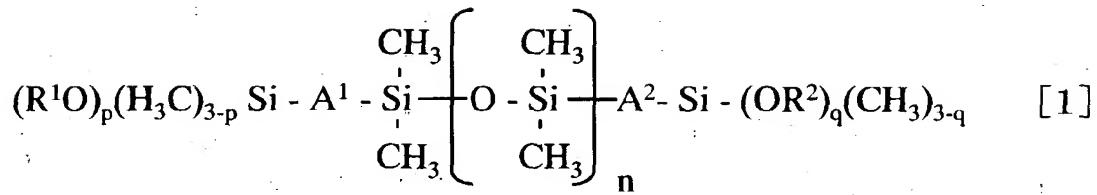
なお、アルコキシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシラン類、またはジアルコキシシラン類等を用いることができる。なお上記アルコキシランの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランが好ましい。

【0020】

本発明の製法で得られる高耐久な滑水性被膜は、一般式 [1] で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと一般式 [2] で表されるフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液を調製する工程と、前記溶液にアルコキシシランを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液とを混合して塗布液を得る工程とを有することが重要である。つまりアルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを予め加水分解、重縮合することにより得られる重縮合組成物は両者を予め重縮合させない組成物と比較して両者間の化学的な結合が強固となり、滑水性の優れたアルコキシ基末端ジメチルシリコーンと撥水性、耐久性の優れたフルオロアルキルシランとの両方の特徴を兼ね備えることが可能となる。

【0021】

【化5】



【0022】

ここで A^1 、 A^2 は、それぞれ、2 倍の炭化水素基、または、 $-(CH_2)_i-NH-$
 $-CO-O-$ 基 (i は 0 ~ 9 の整数)、若しくは、酸素である。また、 R^1 、 R^2 は、それぞれ、1 倍の炭化水素基であり、 n は 2000 以下の整数で平均重合度を表す。さらに p 及び q は 0 ~ 3 の整数であり、それらの合計は 3 以上である。

【0023】

【化6】



【0024】

ここで B は $-CF_3$ 基、または $-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}Y_t$ 基、 X 、 Y はそ

それぞれ1価の加水分解性基、tは1～3の整数、rは0～12の整数、sは1～3の整数である。

【0025】

加えて前記重縮合組成物はシリカからなるマトリックス成分のシリカとの結合も強固となるため基材への固定量も増加し、優れた撥水、滑水性能を発現することができる。ここで上記溶液で用いる溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶媒類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系溶媒やそれらの混合物を用いることが好ましい。

【0026】

前記塗布液を基材に塗布した後、80～600℃の温度で熱処理を行うことで滑水性被膜を基材に固着できる。熱処理温度が80℃未満では滑水性被膜を基材に十分に固着させることができず、被膜の耐久性が著しく低下するので好ましくない。一方、600℃を超えるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンやフルオロアルキルシランが熱分解して撥水性、滑水性が著しく低下するので好ましくない。

【0027】

また、本発明では、滑水性被膜の膜厚を、塗布液中のシリカ濃度を0.05重量%～0.3重量%と調整することによって10nm～30nmの膜厚とすることができます。膜厚が10nm未満だと膜厚が小さすぎて充分な撥水性、滑水性を付与することができない。一方、30nmを超えると車両用の窓ガラスに適用した場合にはワイパー払拭によって膜剥離等が生じやすい。

【0028】

また、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、末端に3個以上のアルコキシ基を有していることが重要である。末端のアルコキシ基が3個未満であると、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとの重縮合反応が充分に進行せず良好な撥水、滑水性能を発現することができない。加えて

、マトリックス成分となるシリカゾルへの溶解度が著しく低下し成膜性が低下する。

【0029】

また、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの平均重合度nは、2000を超えるとシリカゾルへの溶解度が著しく低下して分離困難な不溶物が残留し、成膜性が低下するので2000以下、特に50～1000であることが好ましい。50未満であるとアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの揮発性が高くなり、滑水性被膜中に導入しにくくなる。加えてジメチルシリコーン鎖が短いために充分な滑水性を発現することができない。一方、1000を超えるとシリカゾルとの相溶性が低下して、滑水性被膜中に導入しにくくなる。成膜性等を考慮すると、特に100～300がより好ましい。

【0030】

また、一般式[1]で表されるアルコキシ基末端ジメチルシリコーンは、シリカに対して0.1～10重量%の割合で存在することが重要である。0.1重量%未満では、被膜に十分な滑水性を与えることができず、10重量%を超えるとシリカゾルとの相溶性が低下し、成膜性が著しく低下する。

【0031】

また、一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランは、シリカに対して3～20重量%の割合で存在していることが好ましい。3重量%未満では、被膜の耐久性が著しく低下し、20重量%を超えるとマトリックスとなるシリカゾルとの相溶性が著しく低下し、成膜性が低下する。

【0032】

前記一般式[2]で表されるフルオロアルキルシランとしては、例えばCF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₁₁CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₉CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂SiCH₃(OCH₃)₂、CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃、CF₃(CF₂)₅CH

$2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)11\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)11\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)11\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 等の片末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランや、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)10\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)10\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)10\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i Cl}_3$ 、 $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl } (\text{CH}_3)_2\text{S i CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)12\text{C}$

$H_2CH_2Si(CH_3)2Cl$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)10CH_2CH_2Si$
 Cl_3 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)10CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 Cl
 $(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)10CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 Cl_3Si
 $iCH_2CH_2(CF_2)8CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(C$
 $F_2)8CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)8C$
 $H_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 $Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)6CH_2CH_2Si$
 Cl_3 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2(CF_2)6CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 Cl
 $(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)6CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 、 Cl_3Si
 $iCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2CF_2CH_2$
 $CH_2SiCH_3Cl_2$ 、 $Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$ 等の両末端に加水分解性基を有するフルオロアルキルシランを用いることができる。また、前記一般式〔2〕のX、Yで表される加水分解性基としては、この他にエトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、または、イソシアネート基等のものを用いることができる。

【0033】

上記で得られた塗布液を基材表面に塗布する方法としては、手塗り、ノズルフローコート法、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法あるいはスピントコート法、ならびにそれらの併用等既知の被覆手段など各種被覆法が適宜採用し得る。また、簡易なタイプのスプレー式撥水処理剤などとしても使用することができる。

【0034】

基材としては、ガラス、プラスチック等特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基材の場合には、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等に通常使用されているフロートガラスあるいはロールアウト法で製造されたソーダ石灰ガラス等無機質の透明性があるガラスが好ましく、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調、他の機能性膜との組み合わせ、ガラスの形状等に特に限定されるものではなく、平板ガラスさらに曲げ板ガラスとしてはもちろん風冷強化ガラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスや網入りガラス、またさらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結

硝化ガラス、TFT用ガラス、PDP用ガラス、光学フィルター用基材ガラスなどの各種ガラスを用いることができる。

【0035】

ガラスは単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合わせガラスとしても使用できる。また、被膜の形成は基材の片面であっても両面であってもかまわないし、基材表面の全体であっても、一部分であってもかまわない。

【0036】

【実施例】

以下に本発明の実施例について説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

〔滑水性被膜の評価〕

滑水性被膜の評価方法を次に記す。

(1) 接触角

滑水性被膜を有するサンプル表面に、純水約 $2\ \mu\text{l}$ を置いたときの水滴とサンプル表面とのなす角を接触角計で測定した。なお、接触角計には協和界面科学製CA-X型を用い、大気中（約25°C）で測定した。

(2) 転落角

サンプルを水平に保持した状態で、サンプル表面上に $50\ \mu\text{l}$ の純水を滴下した後、サンプルを徐々に傾けていき、水滴が動き始める時点の傾斜角度を転落角（°）とした。なお、転落角は協和界面科学製CA-A型を用いて大気中（約25°C）で測定した。

(3) 膜厚

滑水性被膜の膜厚を、エリプソメーター（溝尻光学工業所製、DVA-FL3G）で測定した。なお、光学的に透明でなくエリプソメーターで測定できない被膜については、表面粗さ計（Solarn tech. 製、DEKTAK 2A）で測定した。

(4) セリア研磨試験

幅20mm（長さ20mm）であり長さ方向にR45の曲面を持つ金属片に綿

布を貼り付け、これにガラス用研磨剤ミレークA(T)（三井金属鉱業製）を水道水に分散させたセリア懸濁液（10重量%）を染み込ませたものを摩擦子とした。このとき摩擦子への荷重は3kgとした。この摩擦子を摺動速度60回／分で100mm×20mmの領域を研磨し、このとき研磨部分の中央部70mm×15mmの領域が親水化するまでの摺動回数（往復）を測定した。

【0038】

実施例1

(1) シリカゾルの調製

シリカゾルは、テトラエトキシシラン [Si(O*C₂H₅*)₄] : TEOS の加水分解および重縮合反応を進めることにより調製した。図1に、シリカゾルの調製手順と各成分の混合割合（重量比）を示す。

【0039】

先ず、TEOS；312.5gとエキネンF1（90重量%のエタノールと10重量%のイソプロピルアルコールからなる低級アルコールの混合物）；450.0gを混合し、約30分間攪拌して溶液Aを得た。また、60重量%硝酸水溶液；7.5g、H₂O；210.0gおよびエキネンF1；20.0gを混合し、約30分間攪拌して溶液Bを得た。次いで、溶液Aと溶液Bを混合後、約15時間室温で攪拌することによってシリカゾルを得た。

【0040】

(2) 塗布液の調製

塗布液は、予めアルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合した溶液と前記シリカゾルとを混合することによって得た。図2に塗布液の調製手順と各薬液の混合割合（重量比）を示す。

【0041】

先ず、酢酸エチルで1重量%に希釈したヘプタデカルオロデシルトリメトキシシラン [CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃、以降「C8FASM」と省略する] 溶液；3.60g、酢酸エチルで0.1重量%に希釈した平均重合度が200のアルコキシ基末端ジメチルシリコーン [(CH₃O)₃SiCH₂CH₂[Si(CH₃)₂O]₂₀₀Si(CH₃)₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃] 溶液

; 3. 50 g、0. 1 mol/l 硝酸水溶液；0. 03 g、メチルエチルケトン；17. 50 gとイソプロピルアルコール；17. 50 gを混合し、約4時間攪拌した。次いで、脱水剤（モルキュラーシープ：4 A）；6. 00 gを添加して約14時間室温静置し溶液Yを得た。その後、溶液Y；33. 73 g、上記シリカゲル；3. 12 g、メチルエチルケトン；14. 00 g、イソプロピルアルコール；14. 00 gを添加し、約10時間室温で攪拌した。次いでメチルエチルケトン；107. 20 gとイソプロピルアルコール；107. 20 gを添加し30分間攪拌した。以上の方針により、シリカ濃度が0. 1重量%、シリカに対するアルコキシ基末端ジメチルシリコーンの濃度（以降、「シリコーン濃度」と省略する）が1重量%、シリカに対するフルオロアルキルシランの濃度（以降、「FAS濃度」と省略する）が10重量%の塗布液を得た。

【0042】

【表1】

| | シリコーン の重合度 | フルオロアルキルシラン | シリカ濃度 (重量%) | シリコーン濃度 (重量%) | FAS濃度 (重量%) | 熱処理温度 (°C) |
|------|---------------|-------------|----------------|------------------|----------------|---------------|
| 実施例1 | 200 | C8FASM | 0. 1 | 1 | 10 | 280 |
| 実施例2 | 200 | C8FASC | 0. 1 | 1 | 10 | 280 |
| 実施例3 | 300 | C10FASM | 0. 1 | 1. 5 | 10 | 280 |
| 実施例4 | 300 | C10FASC | 0. 1 | 1. 5 | 10 | 280 |
| 実施例5 | 200 | C8FASM | 0. 1 | 1 | 10 | 150 |
| 比較例1 | 50 | C8FASM | 0. 1 | 1 | 10 | 280 |
| 比較例2 | 200 | C8FASM | 0. 5 | 1 | 10 | 280 |
| 比較例3 | 200 | C8FASM | 0. 1 | 1 | 10 | 熱処理せず |
| 比較例4 | — | C8FASM | 0. 1 | 0 | 10 | 280 |
| 比較例5 | 200 | C8FASM | 0 | — | 10 | 280 |

【0043】

(3) ガラス基板の洗浄

300 mm × 300 mm × 2 mm t サイズのフロートガラスの表面を研磨液を用いて研磨し、ガラス洗浄機（当所製作品）にて水洗および乾燥した。なお、ここで用いた研磨液は、約1%のガラス用研磨剤ミレークA (T)（三井金属鉱業製）を水に分散させた懸濁液を用いた。

【0044】

(4) 滑水性被膜の被覆

上記(2)で調製した塗布液をスピンドルコート法により上記(3)で準備したガラス基板上に塗布した。先ず、スピンドルコーター上にガラス基板を設置し、回転速度が80 rpmの速度で回転させながら約30 mlの塗布液を滴下し、30秒間回転速度を維持して塗膜の乾燥を行い、良質な透明ゲル膜を得た。次いで、280°Cで10分間熱処理を行い、室温まで冷却させて膜厚が20 nmの無色透明で高耐久な滑水性被膜付きガラスを得た。

【0045】

上記【滑水性被膜の評価】に記載した要領で得られた滑水性被膜付きガラスの初期性能および耐久性を評価した結果、接触角は110°、転落角は12°と良好な撥水性と滑水性を示しセリア研磨試験においては、評価領域を親水化させるのに140往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0046】

【表2】

| | 膜外観 | 膜厚 (nm) | 初期性能 | | セリア研磨試験 (回) |
|------|------|------------|------------|------------|----------------|
| | | | 接触角 (°) | 転落角 (°) | |
| 実施例1 | 無色透明 | 20 | 110 | 12 | 140 |
| 実施例2 | 無色透明 | 20 | 109 | 13 | 200 |
| 実施例3 | 無色透明 | 20 | 112 | 13 | 170 |
| 実施例4 | 無色透明 | 20 | 112 | 13 | 140 |
| 実施例5 | 無色透明 | 20 | 112 | 10 | 90 |
| 比較例1 | 無色透明 | 20 | 110 | 14 | 40 |
| 比較例2 | 白濁 | 100 | 107 | 14 | 40 |
| 比較例3 | 無色透明 | 20 | 108 | 11 | 10 |
| 比較例4 | 斑点 | 20 | 113 | 27 | 100 |
| 比較例5 | 無色透明 | 10未満 | 78 | 20 | 15 |

【0047】

実施例2

フルオロアルキルシランとしてヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン[$\text{C}_F_3 (\text{C}_F_2)^7 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_3$ 、以降「C8FAS」と省略する]を用

いた以外は全て実施例1と同じにした。結果、膜厚が20nmの無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、接触角は109°、転落角は13°と良好な撥水性と滑水性を示し、セリア研磨試験においては評価領域を親水化させるのに200往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0048】

実施例3

アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとして平均重合度が300[$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2[Si(CH_3)_2O]_{300}Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$]のものを用い、フルオロアルキルシランとしてヘンイコサフルオロドデシルドリメトキシシラン[$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ 、以降「C10FASM」と省略する]を用いた。またFAS濃度は10重量%、シリコーン濃度は1.5重量%とした。塗布液の調製方法は実施例1と同様にした。

【0049】

結果、膜厚が20nmの無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、接触角は112°、転落角は13°と良好な撥水性と滑水性を示した。セリア研磨試験においては評価領域を親水化させるのに170往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0050】

実施例4

フルオロアルキルシランとしてヘンイコサフルオロドデシルトリクロロシラン[$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCl_3$ 、以降「C10FASC」と省略する]を用いた以外は全て実施例3と同じとした。結果、膜厚が20nmの無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、接触角は112°、転落角は13°と良好な撥水性と滑水性を示し、セリア研磨試験においては評価領域を親水化させるのに140往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0051】

実施例5

熱処理を150℃で10分間とした以外は全て実施例1と同じとした。結果、膜厚が20nmの無色透明で高耐久な滑水性被膜が得られ、接触角は112°、転落角は10°と良好な撥水性と滑水性を示し、セリア研磨試験においては評価

領域を親水化させるのに90往復を要し、良好な耐久性を示した。

【0052】

比較例1

シリコーン成分として両末端に1つずつヒドロキシル基を有する平均重合度が50のポリジメチルシロキサン [HO[Si(CH₃)₂O]₅₀Si(CH₃)₂OH] を用いた以外は実施例1と同様にした。結果、得られた被膜は無色透明で膜厚20nmの被膜が得られ、接触角は110°、転落角は14°と良好な撥水性と滑水性を示したがセリア研磨試験においては40往復で評価領域が親水化し耐久性は悪かった。

【0053】

比較例2

シリカ濃度を0.5重量%とした以外は実施例1と同様にした。結果、膜厚が100nmの被膜が得られたが外観は白濁していた。接触角は107°、転落角は14°と撥水性と滑水性は良好であったが、セリア研磨試験においては40往復で評価領域が親水化し耐久性は悪かった。

【0054】

比較例3

得られた被膜の熱処理を省略した以外は全て実施例1と同じとした。結果、膜厚が20nmの無色透明な透明被膜が得られ、接触角は108°、転落角は11°と良好な撥水性と滑水性を示したが、セリア研磨試験においては10往復で評価領域が親水化し耐久性は悪かった。

【0055】

比較例4

シリコーン濃度を0重量%とした以外は全て実施例1と同じとした。すなわち、本比較例ではシリカからなるマトリックス中にアルコキシ基末端ジメチルシリコーンを含有せずフルオロアルキルシランのみを含有する被膜を作製した。

【0056】

結果、膜厚が20nmの被膜が得られたが外観は被膜全面に斑点状跡が発生した。また接触角は113°、転落角は27°と滑水性が悪かった。

【0057】**比較例 5**

シリカ濃度を 0 重量%とした以外は実施例 1 と同じとした。すなわち本比較例ではマトリックスとしてのシリカ成分を含有しない被膜を作製した。結果、透明被膜を得ることはできず、膜厚も 10 nm 未満であった。接触角は 78°、転落角は 20° と撥水性と滑水性ともに悪かった。セリア研磨試験においては 15 往復で評価領域が親水化し、耐久性も悪かった。

【0058】**【発明の効果】**

本発明の製法で得られる高耐久な滑水性被膜は、高い撥水耐久性、優れた滑水性を有し、且つ耐泥水研磨性等の耐久性を兼ね備えているので、例えば、車両用の窓ガラスに用いた場合には、雨天時に前方、側方、後方の視界確保が容易となり運転時の安全性が向上し、さらにこの効果が長期間にわたり維持できる等の著効を奏する。

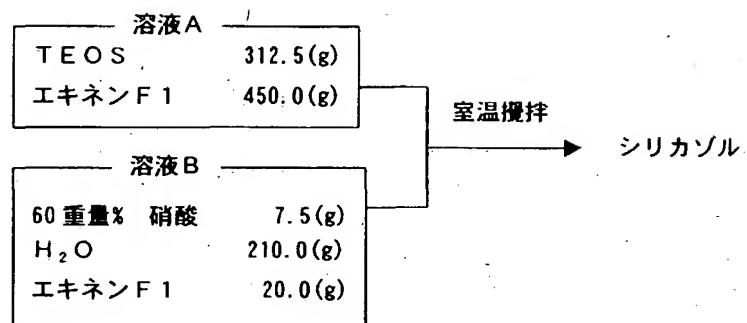
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 におけるシリカゾルの調製手順を示す図である。

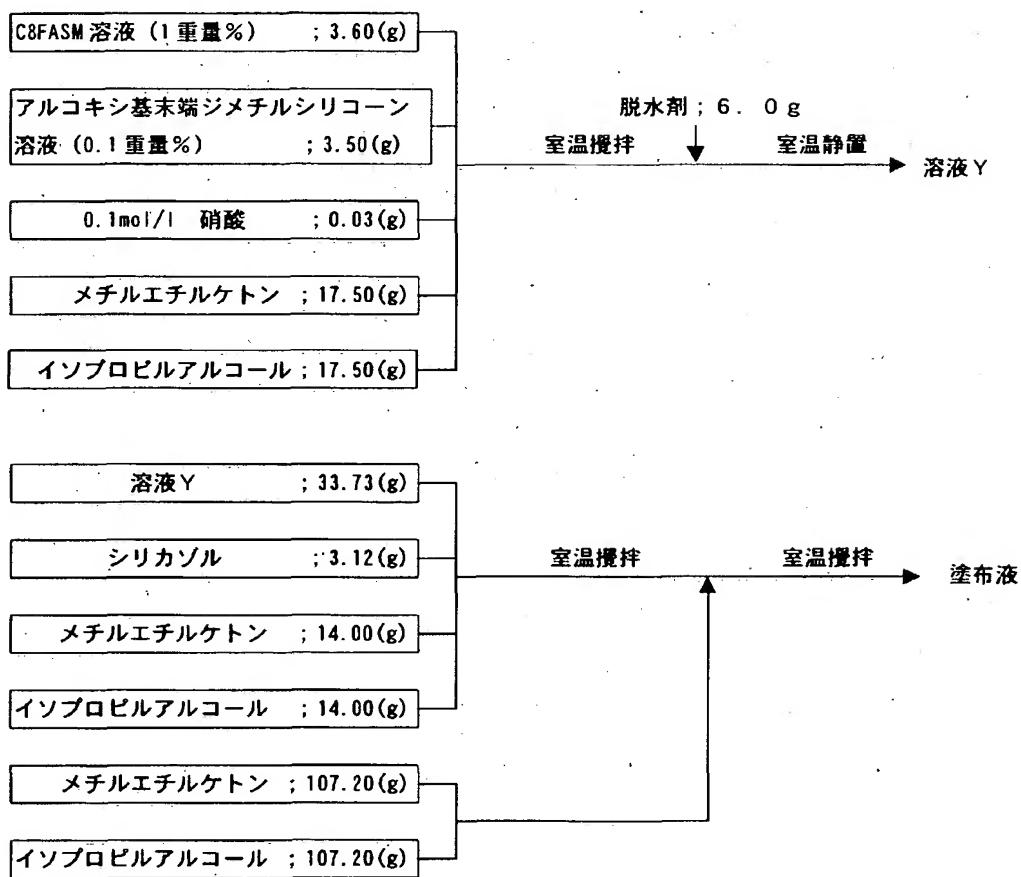
【図 2】実施例 1 における塗布液の調製手順を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に車両用窓ガラスへの使用に適した耐泥水研磨性に優れた高い撥水性と優れた滑水性を有する高耐久な滑水性被膜の製造方法を得ること。

【解決手段】 シリカからなるマトリックス中に、アルコキシ基末端ジメチルシリコーンと、フルオロアルキルシランが含有されてなる滑水性被膜の製法において、該製法が前記アルコキシ基末端ジメチルシリコーンとフルオロアルキルシランとを加水分解、重縮合して得られた組成物から成る溶液を調製する工程と、前記溶液にアルコキシシランを加水分解、重縮合して得られた溶液を混合して塗布液を得る工程とを有すること。

【選択図】 なし

特願2003-040238

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏 名 セントラル硝子株式会社